



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : G21C 7/24	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/52704 (43) Date de publication internationale: 8 septembre 2000 (08.09.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00521 (22) Date de dépôt international: 2 mars 2000 (02.03.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/02631 3 mars 1999 (03.03.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31/33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PROVOT, Bruno [FR/FR]; 54, rue E. Richerand, F-69003 Lyon (FR). DESCHANELS, Xavier [FR/FR]; Villa "Le Lavoir", Palus, F-30290 Saint Victor La Coste (FR). BRY, Philippe [FR/FR]; 12 Sentier De La Godichale, F-91120 Palaiseau (FR). (74) Mandataire: DES TERMES, Monique; Brevatome, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: JP, KR, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>
(54) Title: NEUTRON ABSORBER MATERIAL BASED ON BORON CARBIDE AND HAFNIUM AND METHOD FOR MAKING SAME (54) Titre: MATERIAU ABSORBANT NEUTRONIQUE A BASE DE CARBURE DE BORE ET DE HAFNIUM ET PROCEDE DE FABRICATION DE CE MATERIAU (57) Abstract <p>The invention concerns a neutron absorber material having a high resistance to mechanical damage and more particularly high resistance to crack propagation. Said material is based on boron carbide and hafnium in the form of powders with fine size distribution. The method for making said material enables to obtain, by reactive sintering of the two powders, a material based on boron carbide with hafnium boride layers. It comprises a step which consists in mixing boron carbide with hafnium and a step which consists in a reactive sintering of the resulting mixture.</p> (57) Abrégé <p>Le matériau absorbant neutronique de l'invention est un matériau présentant une grande résistance à l'endommagement mécanique et plus particulièrement une grande résistance à la propagation des fissures. Ce matériau est à base de carbure de bore et de hafnium sous forme de poudres de granulométrie fines. Le procédé de fabrication permet d'obtenir, par frittage réactif des deux poudres, un matériau à base de carbure de bore présentant des strates de borure d'hafnium. Il comprend une étape consistant à mélanger du carbure de bore et du hafnium et une étape de frittage réactif du mélange obtenu.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NO	Norvège	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NZ	Nouvelle-Zélande	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	PL	Pologne	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PT	Portugal		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	RO	Roumanie		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RU	Fédération de Russie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	SD	Soudan		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SE	Suède		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SG	Singapour		
DK	Danemark	LR	Libéria				
EE	Estonie						

**MATERIAU ABSORBANT NEUTRONIQUE A BASE DE CARBURE
DE BORE ET DE HAFNIUM ET PROCEDE DE
FABRICATION DE CE MATERIAU**

5

DESCRIPTION

Domaine technique

L'invention se rapporte à un matériau absorbant neutronique composite et à un procédé de fabrication de ce matériau.

Les matériaux absorbants neutroniques sont des absorbeurs de neutrons. Ils trouvent par exemple une application dans la fabrication des barres de contrôle qui interviennent dans le contrôle de réactivité des réacteurs nucléaires, notamment dans le contrôle des réacteurs nucléaires à eau pressurisée (REP) et des réacteurs à neutrons rapides (RNR).

Dans les coeurs des réacteurs nucléaires, les matériaux absorbants neutroniques sont d'indispensables composants des barres de commandes. Ces dernières constituent les systèmes de contrôle, de régulation et d'arrêt de la réactivité des réacteurs.

Les matériaux qui composent ces barres de commande contiennent des nucléides capables d'absorber les neutrons afin de réduire le flux neutronique du réacteur.

Ces matériaux absorbant les neutrons peuvent être utilisés par exemple dans les deux principaux types de réacteurs nucléaires français : les Réacteurs à Eau Sous Pression et les Réacteurs à Neutrons Rapides.

Le premier choix que le concepteur du coeur est amené à faire est celui du nucléide absorbeur de neutrons à mettre en œuvre. Il doit répondre à des besoins d'anti-réactivité liés au dimensionnement énergétique du coeur : type de combustible et d'assemblage combustible, flux neutronique recherché, puissance de la centrale, etc... En fonction de la puissance recherchée dans le coeur, de l'intensité du flux neutronique, il est indispensable d'apporter l'antiréactivité nécessaire à la régulation normale de ce flux neutronique ou éventuellement à l'arrêt d'urgence des réactions de fissions nucléaires. En effet, lors de la fission d'un noyau lourd dans le coeur d'un réacteur nucléaire, quelques neutrons sont émis à l'état libre. Si parmi les neutrons émis certains ont une chance de rencontrer un noyau fissile et d'en provoquer la fission, ils génèrent à leur tour des descendants qui, eux-mêmes, peuvent provoquer la fission d'un autre noyau et donner naissance, de génération en génération, à une réaction en chaîne. Il apparaît donc important de contrôler la quantité de neutrons libres formés afin d'éviter que la réaction de fission ne s'emballe, et de maintenir cette fission dans un état critique, c'est-à-dire en équilibre.

Ainsi, les barres de contrôle comprenant les matériaux absorbants neutroniques sont des barres mobiles montées dans le coeur de réacteurs nucléaires de manière à pouvoir coulisser entre les assemblages de combustibles, ou dans un réseau de crayons combustibles d'un assemblage. Le contrôle de la fission du coeur se

fait par l'insertion ou le retrait de ces barres du coeur du réacteur nucléaire par coulissement.

Les matériaux absorbants peuvent être utiles pour maintenir la fission nucléaire à l'état critique, ils constituent alors des barres de pilotage. Ils peuvent aussi être utiles pour assurer un arrêt rapide de la réaction en chaîne, ils constituent alors des barres de sécurité.

10 D'autres critères peuvent être pris en compte dans le choix du matériau absorbant. Ces critères sont :

- de bonnes caractéristiques mécaniques, notamment un module d'Young le plus faible possible, une contrainte à rupture modérée, une
15 bonne résistance à l'endommagement mécanique et plus particulièrement une bonne résistance à la propagation des fissures,
- un coût total raisonnable (matière première et fabrication),
- 20 ▪ une bonne tenue chimique et dimensionnelle sous irradiation,
- le cas échéant, une compatibilité chimique avec la gaine (en général en acier inoxydable) qui peut être utilisée pour recouvrir l'absorbant.

25

Un nombre important de travaux ont été menés sur le carbure de bore B_4C dans la seule optique de son utilisation en tant qu'absorbant neutronique du fait de son importante section efficace de capture neutronique.

30 Le matériau absorbant B_4C est utilisé sous forme

d'empilements de pastilles cylindriques frittées, élaborées à partir de poudres.

Bien que présentant une grande inertie chimique, le B_4C s'oxyde facilement à partir de $600^\circ C$ en présence
5 d'oxygène. Ce composé est également sensible à la corrosion à l'eau du milieu primaire REP, notamment lorsqu'il a été irradié par les neutrons ou lorsqu'il est soumis à une irradiation par des neutrons. C'est une raison pour laquelle il est introduit généralement
10 dans des gaines en acier inoxydable.

Par ailleurs, la durée de vie du carbure de bore n'atteint jamais la limite théorique fixée par l'épuisement du bore en raison d'un endommagement du matériau provoqué par la grande quantité d'hélium et de
15 lithium formé par l'absorption neutronique $^{10}B(n,\alpha), Li$. Ainsi, sous l'action de la température, une fraction de l'hélium formé diffuse hors du matériau tandis que l'autre s'y accumule, provoquant un gonflement et une microfracturation du matériau.

20 Dans le cas particulier des réacteurs à neutrons rapides, le flux des neutrons (énergie supérieure à 1 MeV) pénètre l'ensemble du matériau absorbant ce qui provoque un dégagement volumique de chaleur alors que la surface de l'absorbant est refroidie directement par
25 du sodium. Il apparaît alors dans le matériau un important gradient thermique radial qui peut atteindre plusieurs centaines de degrés par centimètre. Ce gradient thermique implique dans le matériau des contraintes thermiques tangentielles majeures qui
30 provoquent une fissuration radiale critique et la fragmentation complète du matériau absorbant.

Dans le cas particulier des réacteurs à eau pressurisée, le flux des neutrons (énergie inférieure à quelques eV) pénètre la seule périphérie du matériau absorbant. Le gonflement décrit précédemment n'intervient donc plus que dans une couronne périphérique de l'absorbant. Il apparaît alors un gonflement différentiel entre la périphérie et le coeur des pastilles d'absorbants qui implique des contraintes radiales majeures, une fissuration tangentielle critique qui se superpose à la microfracturation décrite précédemment et la fragmentation complète du matériau absorbant.

La combinaison du gonflement, de la microfracturation et de la fissuration du matériau peut provoquer pour de fortes irradiations, une interaction mécanique entre le matériau absorbant et la gaine en acier pouvant entraîner la rupture de cette dernière, la gaine étant elle-même fragilisée par l'irradiation aux neutrons rapides d'une part et par la diffusion d'une certaine quantité de bore et de carbone en provenance du matériau absorbant d'autre part.

Ces deux modes de fissuration critique sont des phénomènes macroscopiques de fissuration à déformations imposées.

Il est donc nécessaire de développer un matériau absorbant neutronique pouvant être utilisé dans ces deux types de réacteurs.

Ce matériau doit donc présenter en plus des caractéristiques précitées un module d'Young et un coefficient de dilatation thermique faibles, ainsi qu'une conductivité thermique, une ténacité, une

résistance à la propagation des fissures et une résistance à l'endommagement élevées.

Exposé de l'invention

5 La présente invention a précisément pour but de pallier les inconvénients précités et de fournir un matériau absorbant neutronique présentant toutes les caractéristiques requises, notamment pour être utilisé dans des barres de commande d'un réacteur nucléaire.

10 Le matériau absorbant neutronique de la présente invention est caractérisé en ce qu'il comprend du carbure de bore et du hafnium, en particulier il peut comprendre du carbure de bore et du diborure de hafnium.

15 Selon l'invention, le bore peut représenter au moins 65% environ en atomes du matériau, par exemple environ 72% en atomes du matériau.

 Selon l'invention, le hafnium peut représenter jusqu'à 18% environ en atomes du matériau, par exemple
20 environ 10% en atomes du matériau.

 Selon l'invention, le carbure de bore peut être sous forme de particules ayant un diamètre allant jusqu'à environ 50 μm .

 Selon l'invention, le hafnium peut être sous forme
25 d'agglomérats de borure de hafnium qui ont de préférence une dimension allant jusqu'à 500 μm environ, par exemple allant jusqu'à 250 μm environ.

 Le matériau de la présente invention peut présenter une masse volumique d'environ 2870 à
30 6800 kg/m^3 , par exemple d'environ 3220 à 5700 kg/m^3 , par exemple de 5165 kg/m^3 ou de 5060 kg/m^3 .

Le matériau de la présente invention peut comprendre en outre du carbone et/ou des traces de carbure de hafnium.

Le matériau de la présente invention peut
5 comprendre en outre du zirconium représentant jusqu'à 4% environ en masse de la fraction de hafnium. En effet, le zirconium peut être une impureté présente dans le hafnium, il peut représenter jusqu'à 4% en masse du hafnium.

10 La présente invention se rapporte également à une barre de commande d'un réacteur nucléaire comprenant un matériau absorbant neutronique selon la présente invention.

Les barres de commande peuvent être des barres de
15 contrôle, de régulation et d'arrêt de la réactivité des réacteurs nucléaires. Le matériau absorbant neutronique de la présente invention peut par exemple être utilisé dans toutes les applications précitées.

20 La présente invention se rapporte également à un procédé de fabrication d'un matériau absorbant neutronique, ledit matériau absorbant neutronique étant un matériau composite comprenant du carbure de bore et du diborure de hafnium. Le carbure de bore et le
25 diborure de hafnium peuvent être les composants principaux du matériau selon l'invention.

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- ajouter à une poudre de carbure de bore une poudre de hafnium,
- 30 - mélanger la poudre de carbure de bore et la poudre de hafnium de manière homogène, et

- fritter le mélange homogène obtenu à une pression de frittage et à une température suffisantes de manière à obtenir le matériau composite.

5 Selon le procédé de l'invention, on peut ajouter entre 15 et 40% en volume d'hafnium, par exemple entre 20 et 30% en volume de hafnium, par exemple environ 25% en volume de hafnium. On peut aussi noter ici que le hafnium peut contenir une fraction massique de
10 zirconium allant jusqu'à 4% en masse du hafnium, le zirconium pouvant notamment être une impureté présente classiquement dans le hafnium. Le mélange homogène, des poudre de carbure de bore et de hafnium, représente 100% en volume du mélange.

15 Selon le procédé de l'invention, la poudre de carbure de bore peut avoir de préférence une granulométrie allant jusqu'à 50 μm environ.

Selon le procédé de l'invention, la poudre de hafnium peut avoir de préférence une granulométrie
20 allant jusqu'à 20 μm , de préférence encore allant jusqu'à 10 μm environ.

Selon le procédé de l'invention, le mélange de la poudre de carbure de bore et de la poudre de hafnium peut être réalisé par n'importe quel moyen connu de
25 l'homme du métier pour obtenir un mélange homogène de telles poudres. De préférence, le mélange de ces poudres peut être réalisé par application simultanée d'une agitation mécanique et d'ultrasons ou d'une simple application d'ultrasons à une barbotine
30 comprenant lesdites poudres dispersées dans un liquide de dispersion.

Le liquide de dispersion est de préférence un liquide qui après le mélange des poudres pourra être éliminé facilement par exemple par évaporation. Ce liquide de dispersion peut être par exemple un alcool
5 tel que l'éthanol.

Lorsqu'un mélange homogène des poudres est obtenu, il peut être séché par exemple par évaporation de l'alcool puis il peut être tamisé afin d'éliminer d'éventuels agrégats de poudre dans le mélange.

10 Le mélange homogène obtenu est alors fritté pour obtenir le matériau composite.

Selon l'invention, le frittage peut être réalisé sous vide ou dans toute atmosphère constitué d'un gaz neutre, par exemple de préférence l'argon.

15 Selon l'invention, le mélange peut être fritté dans n'importe quel moule adéquat pour fritter de telles poudres, par exemple un moule en graphite de préférence chemisé par une feuille de graphite. Le chemisage du moule permet notamment d'éviter une
20 diffusion d'espèces chimiques du mélange vers le moule et de faciliter le démoulage ultérieur du matériau composite.

Le moule peut avoir une forme adéquate pour un moulage du matériau sous forme de pastille, de plaque,
25 de croix, de crayon et de manière générale, sous une forme appropriée pour constituer des barres de contrôle d'un réacteur nucléaire.

Le frittage du mélange est avantageusement réalisé dans des conditions de température, pression et durée
30 qui permettent de densifier correctement le matériau composite, il peut par exemple être effectué à une

température d'environ 1800 à 2100°C, par exemple à une température d'environ 2000°C, sous une pression de 70 à 110 MPa, par exemple de 90 à 100 MPa, par exemple d'environ 92 MPa, pendant une durée d'environ 15 à 90 minutes, par exemple d'environ 1 heure.

Le frittage peut être réalisé par exemple dans un four maintenu sous vide dynamique.

La pression pour le frittage peut être appliquée avant la réaction qui se produit dans le mélange des poudres carbure de bore et hafnium. Ainsi, la pression peut être appliquée avant que la température du mélange de poudre ait atteint la température de réaction de frittage dudit mélange, par exemple lorsque la température du mélange et du moule est d'environ 20 à 1200°C, par exemple d'environ 500 à 1000°C, par exemple encore d'environ 800°C.

Dans ces conditions, le frittage réactif dans le mélange des poudres, le contact thermique entre les poudres de carbure de bore et de hafnium, et la composition et la morphologie du matériau composite sont corrects. De plus, la densification du matériau composite de la présente invention est très satisfaisante.

Un premier avantage du matériau absorbant neutronique conforme à l'invention est qu'il présente une plus grande résistance vis-à-vis de la propagation des fissures.

Un autre avantage du matériau selon l'invention est qu'il conserve son intégrité géométrique malgré un endommagement mécanique majeur. En effet, le matériau

composite selon l'invention ne se fragmente pas lorsqu'il subit un fort gradient thermique, un gonflement, une microfracturation ou une fissuration.

Un autre avantage selon l'invention a été mis en évidence par des essais de flexion biaxiale réalisés sur des disques échantillons du matériau carbure de bore pur. Ces essais ont montré un comportement en rupture purement fragile du carbure de bore pur menant à la fragmentation du matériau. Dans le cas du matériau composite selon l'invention, le comportement en rupture est pseudo-plastique et dissipatif ; et il ne conduit pas à la fragmentation du matériau composite selon l'invention qui reste après endommagement mécanique en une seule pièce même microfracturée ou fissurée. Ce résultat se traduit par un module d'Young du matériau composite de la présente invention inférieur à celui du carbure de bore pur, par un allongement à rupture du matériau composite de la présente invention supérieur à celui du carbure de bore pur, et par un module de Weibull du matériau composite de la présente invention supérieur à celui du carbure de bore pur et donc une moindre dispersion de la probabilité de rupture en fonction d'une contrainte donnée qui se produirait dans le matériau.

Un autre avantage selon l'invention a été mis en évidence par des essais comparatifs de double-torsion sur des plaques échantillons du matériau carbure de bore pur et sur un matériau selon l'invention. Ces essais ont montré pour le matériau en carbure de bore pur un comportement purement fragile en fissuration et une fissuration intragranulaire. Dans le cas du

matériau composite selon l'invention, le comportement en fissuration montre des phénomènes de blocages répétés des fissures, des phénomènes de déflexion des fissures, et des phénomènes de pontage des fissures dans la structure composite du matériau selon l'invention. Il en résulte une résistance à la propagation des fissures et une ténacité du matériau composite de la présente invention supérieure à celle du carbure de bore pur. Ce résultat se traduit aussi par un effet de courbe R mis en évidence pour matériau composite de la présente invention grâce à l'essai de double-torsion.

Un autre avantage selon l'invention a été mis en évidence par des essais de fissuration sous gradient thermique sur des disques échantillons de carbure de bore pur et sur des disques du matériau de la présente invention. Ces essais montrent pour ce matériau un comportement purement fragile à la fissuration et une fissuration intragranulaire instantanée. En effet, le carbure de bore pur ne peut pas résister à un gradient thermique représentatif d'un gradient thermique qui se produit sous irradiation en réacteur à neutrons rapides. Ceci est dû aux contraintes thermo-mécaniques induites par le gradient thermique qui dépasse la résistance à la propagation des fissures du carbure de bore pur et provoque la fragmentation de l'échantillon de carbure de bore pur. Dans le cas du matériau composite de la présente invention, des fissures sont également apparues dans les disques échantillons mais elles sont bloquées grâce à la structure du matériau selon l'invention. Les disques échantillons du matériau

composite de la présente invention se présentent encore en une seule pièce. Les fissures sont plus courtes car leur développement est bloqué par la présence des agglomérats de borure de hafnium qui a limité leur propagation. Ce résultat est l'effet d'une conductivité thermique, d'une résistance à la propagation des fissures, et d'une ténacité du matériau composite de la présente invention supérieures à celle du carbure de bore pur, ainsi que d'un effet de courbe R mis en évidence pour matériau composite de la présente invention grâce à l'essai de double-torsion.

Le matériau absorbant neutronique composite selon l'invention peut par exemple être décrit comme comprenant une matrice homogène de carbure de bore (B_4C), dans laquelle sont répartis de manière homogène des agglomérats comprenant du monoborure d'hafnium (HfB), diborure d'hafnium (HfB_2) et des traces de carbure d'hafnium (HfC). Des plages de carbone libre (C) peuvent être mises en évidence à l'interface entre la matrice et les agglomérats, de préférence, cette phase de carbone libre n'excède pas 10% en masse de la phase carbure de bore. Le hafnium introduit évolue donc vers des phases borures d'hafnium qui se présentent dans le composite sous forme d'agglomérats.

Le borure d'hafnium présente aussi l'avantage d'un comportement sous irradiation neutronique très satisfaisant et meilleur que le carbure de bore en terme d'accommodation concernant des déformations subies, de défauts d'irradiation et de microfracturation.

La nature des phases agglomérées au cours du frittage réactif peut donc être importante pour comprendre l'avantage du matériau composite selon la présente invention.

5 Les phases borures d'hafnium dans le composite selon la présente invention se présentent sous l'aspect d'agglomérats. Ces agglomérats dans le matériau composite selon l'invention apportent au matériau composite l'aptitude à résister à la propagation des
10 fissures et à conserver son intégrité physique malgré l'abaissement lent et progressif de ses caractéristiques mécaniques.

D'autres caractéristiques et avantages
15 apparaîtront encore à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence aux figures en annexe.

Description des figures

- 20 - la figure 1 est une représentation graphique de l'influence du cycle de frittage sur la température de frittage d'un mélange de poudres de B_4C et de Hf selon la présente invention,
- 25 - la figure 2 est une représentation graphique de comportement en rupture du carbure de bore pur et d'un matériau selon la présente invention dans le cas de l'exemple 1,
- 30 - la figure 3 est une représentation graphique du comportement en fissuration du carbure de bore pur et d'un matériau composite B_4C/Hf selon la présente invention dans le cas de l'exemple 1,

- la figure 4 est une représentation graphique de l'effet de courbe R observé pour un matériau composite B_4C/Hf selon la présente invention dans le cas de l'exemple 1.

5

Exemple 1 : Fabrication d'un matériau composite selon l'invention

On a mélangé 18,9 g d'une poudre de carbure de bore ayant une granulométrie moyenne inférieure à 50 μm et 32,75 g de hafnium ayant une granulométrie moyenne inférieure à 20 μm , soit 75% en volume de carbure de bore et 25% en volume de hafnium.

Le mélange a été effectué de façon aussi homogène que possible par application d'ultrasons à une barbotine constituée des deux poudres dispersées dans de l'éthanol.

Le mélange a ensuite été séché dans une étuve chauffée à 80°C puis tamisé avec un tamis ayant des mailles de 60 microns. Une masse de 2,5 g du mélange a été introduite dans un moule en graphite de 9,5 mm de diamètre. Deux pistons en graphite bouchent les extrémités du moule préalablement chemisé par une feuille de graphite d'épaisseur 0,5 mm et permettant d'appliquer la pression sur la poudre.

L'ensemble mélange et moule a été porté à une température de 2000°C sous une pression de 92 MPa pendant une heure dans un four maintenu sous vide dynamique. La pression de 92 MPa a été appliquée lorsque la température de l'ensemble moule et mélange a atteint 800°C et a été maintenue pendant la durée de la montée en température et pendant la durée du palier

d'une heure. On a obtenu des pastilles de 8,5 mm de diamètre et de 8,5 mm de hauteur après rectification par usinage à l'outil diamanté. Les pastilles représentaient une densité finale égale à 98% de la densité théorique, soit une masse volumique de 5060 kg/m³.

Exemple 2 : Application d'une pression à basse température pour l'obtention du composite selon l'invention

Dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1, on a fritté différents mélanges de poudres de carbure de bore et de hafnium par différents cycles de frittage.

Le cycle de frittage peut être défini par un certain nombre de paramètres :

- la température de frittage : c'est la température maximale, atteinte au cours du frittage, choisie pour obtenir la densité, la composition et la morphologie du composite selon l'invention,
- le temps de frittage : c'est le temps durant lequel le mélange est maintenu à la température de frittage,
- la pression de frittage : c'est la pression qui est exercée sur le mélange pendant le temps de frittage,
- la température de mise sous pression du mélange : c'est la température à laquelle on applique la pression au mélange.

On a successivement, pour chacun de ces frittages, mesuré la densité du matériau composite obtenu et

identifié par diffraction des rayons X la composition après frittage du composite.

Pour chaque mélange, on a calculé une densité relative (dr) en % du matériau composite obtenu après frittage, en calculant le rapport de la densité mesurée et de la densité théorique après frittage.

Le tableau 1 suivant regroupe les résultats de cet exemple.

10

Tableau 1

Température de frittage en °C		1000	1200	1300	1400	1800	1900	2000
Mise en pression à la température de frittage et pression de frittage de 60 MPa	dr en %	58	60	61	-	67	-	70
Mise en pression à la température de frittage et pression de frittage de 110 MPa	dr en %	-	65	-	68	-	80	83
Mise en pression à 800°C et pression de frittage de 92 MPa	dr en %	-	68	69	-	85	-	99

Sur la figure 1, on a reporté les valeur du tableau 1 de manière à construire un graphique de densité relative en % du matériau composite en fonction de la température de frittage pour une mise en pression à la température de frittage et pour une pression de 60 MPa : courbe de référence 2, pour une mise en pression à la température de frittage et pour une pression de frittage de 110 MPa : courbe de référence 4 et enfin pour une mise en pression à basse température à 800°C et pour une pression de frittage de 92 MPa : courbe de référence 6.

Cette figure met en évidence l'influence des paramètres du cycle de frittage sur la température de frittage d'un mélange de carbure de bore et hafnium selon l'invention.

5 Les résultats de cet exemple montrent de manière générale que la température de mise en pression du mélange peut être essentielle pour l'obtention du composite selon l'invention présentant des densités relatives qui varient entre 80 et 99% de la densité
10 théorique du mélange de départ après frittage réactif.

Différents matériaux composites selon l'invention ont été analysés par diffraction des rayons X. Ces matériaux composites ont été obtenus avec une mise en pression à basse température et une pression de
15 frittage de 92 MPa et pour des températures de frittage croissantes : 1000°C, 1200°C, 1400°C, 1800°C, 1900°C et 2000°C. L'analyse des spectres de diffraction des rayons X nous a permis de suivre l'évolution de la composition chimique du composite selon l'invention en
20 fonction de la température de frittage. Cette analyse nous a permis d'identifier les différentes phases en présence dans le composite selon l'invention afin d'obtenir la composition chimique la plus favorable au meilleur comportement sous irradiation neutronique.

25 Les résultats sont résumés dans le tableau 2 suivant :

Température de frittage en °C	Nature des phases en présence dans le matériau composite selon l'invention
1000	Carbure de bore B_4C Hafnium Hf Monoborure de hafnium HfB Carbure d'Hafnium HfC Diborure de hafnium HfB_2
1200	Carbure de bore B_4C Hafnium Hf Diborure de hafnium HfB_2 Monoborure de hafnium HfB Carbure d'Hafnium HfC Carbone C
1400	Carbure de bore B_4C Diborure de hafnium HfB_2 Monoborure de hafnium HfB Hafnium Hf Carbure d'Hafnium HfC Carbone C
1800	Carbure de bore B_4C Diborure de hafnium HfB_2 Monoborure de hafnium HfB Carbone C traces : Hafnium Hf traces : Carbure d'Hafnium HfC
1900	Carbure de bore B_4C Diborure de hafnium HfB_2 Carbone C traces : Monoborure de hafnium HfB
2000	Carbure de bore B_4C Diborure de hafnium HfB_2 Carbone C

Ces résultats montrent notamment qu'il faut atteindre la température de 1800°C pour obtenir un

matériau composite associant les avantages d'une phase carbure de bore et d'une phase diborure de hafnium.

Ces résultats montrent de manière générale que, lorsque les conditions de contacts thermiques entre les deux phases carbure de bore et hafnium, au départ, dans le mélange initial des poudres sont celles conformes à la présente invention, il se produit au cours du frittage un ensemble de réactions chimiques impliquant l'évolution de la composition chimique du matériau selon l'invention.

Un autre effet du mode de frittage du matériau composite selon l'invention est la structure qui se forme au cours du frittage. Elle se présente sous la forme d'une matrice de carbure de bore et d'agglomérats d'une phase borure d'hafnium qui confère au matériau une meilleure conductivité thermique et un meilleur comportement en rupture et en fissuration décrits notamment dans les exemples 3 et 4 suivants.

Exemple 3 : Evaluation de la résistance à l'endommagement mécanique d'un matériau composite selon l'invention

La contrainte à rupture est la grandeur macroscopique caractérisant la résistance à la rupture d'un matériau. Il s'agit de la valeur critique de la contrainte maximale calculée dans une éprouvette du matériau étudié. Cette contrainte à rupture dépend de défauts critiques ayant impliqué la rupture de la structure selon la théorie de Griffith.

L'allongement à rupture est la grandeur macroscopique qui représente l'allongement ou

déformation d'une éprouvette lorsque la rupture de cette dernière se produit, c'est-à-dire lorsque la contrainte à rupture est atteinte.

Le module d'Young est la grandeur macroscopique caractérisant l'élasticité d'un matériau homogène et isotrope. Lors de la caractérisation d'un matériau, le module d'Young du matériau est le rapport de la contrainte calculée dans le matériau sur la déformation correspondante. Le module d'Young est également la pente de droite représentant l'évolution de la contrainte calculée dans un échantillon et la déformation correspondante mesurée.

Le test de flexion biaxiale choisi dans notre cas permet de tester en contraintes planes un matériau dont les éprouvettes ont la forme de disques de faible épaisseur (théorie des plaques minces). La charge est transmise par l'intermédiaire d'une bille centrale (contact ponctuel) sur la surface supérieure de l'éprouvette de matériau à tester. Cette configuration permet d'obtenir une zone axisymétrique de contraintes uniformes au centre de l'éprouvette de matériau à tester. Le support de l'éprouvette est réalisé par trois billes réparties sur un cercle dont le centre est placé dans le prolongement de la ligne de charge. Le test présente les avantages d'une préparation des éprouvettes simple et fiable, d'une faible dispersion expérimentale des mesures (réduction des effets de bords et zone de charge uniforme) et d'un test des matériaux en mode biaxial.

Ce test permet de mesurer la charge imposée à l'éprouvette et sa flèche au cours du test. Au cours de

la mise en charge de l'éprouvette de flexion biaxiale, l'enregistrement continu de la variation de la flèche en fonction de la charge imposée permet d'évaluer le module d'Young tout au long du régime élastique.

5 Lorsque la charge atteint la charge critique suffisante pour provoquer la rupture de l'éprouvette, cette charge critique permet de calculer la contrainte à rupture du matériau et la flèche permet de déterminer l'allongement ou la déformation à rupture (allongement

10 ou déformation correspondante à l'instant de la rupture).

Le matériau en carbure de bore pur est purement élastique : le module d'Young est une constante qui suffit à décrire l'ensemble de la courbe représentant

15 l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation jusqu'au moment de la rupture, cette courbe est une simple droite continue et monotone pour ce matériau.

Il est également fragile : la rupture est

20 instantanée et conduit à l'effondrement de toutes les caractéristiques du matériau (module d'Young et contrainte à rupture), il n'est plus possible d'imposer une charge à ce dernier puisqu'il ne présente plus aucune tenue mécanique. La courbe représentant

25 l'évolution de la flèche en fonction de la charge (ou de la charge en fonction de la flèche) est une droite continue monotone qui s'interrompt brutalement à l'instant de la rupture de l'éprouvette. L'énergie élastique stockée au cours de la mise en charge de

30 l'éprouvette est restituée brutalement à la rupture et se traduit par la fragmentation de l'éprouvette.

En revanche, le comportement du matériau de la présente invention est pseudo-plastique : le module d'Young ne suffit plus à décrire l'ensemble de la courbe représentant l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation qui n'est pas une simple droite.

De plus, il est dissipatif : malgré l'endommagement qui se produit dans le matériau de la présente invention, il est encore possible d'imposer une charge à l'éprouvette qui conserve une tenue mécanique. L'énergie élastique stockée est graduellement dissipée par l'apparition de dommages dans l'éprouvette. La courbe représentant l'évolution de la charge en fonction de la flèche n'est pas une simple droite monotone qui s'interrompt brutalement, mais elle présente une lente et progressive décroissance de la charge en fonction de la flèche. Ce comportement traduit une lente et progressive décroissance de la tenue mécanique du matériau, et une décroissance progressive des caractéristiques mécaniques du matériau : module d'Young et contrainte à rupture. En outre la rupture du matériau composite selon la présente invention n'implique plus la fragmentation de ce dernier qui reste en une seule pièce démontrant un comportant cohésif.

Le tableau 3 suivant regroupe les caractéristiques mécaniques obtenues par flexion biaxiale pour une même géométrie d'éprouvette pour le carbure de bore pur et pour le matériau selon la présente invention dans le cas de l'exemple 1, et le tableau 4 suivant regroupe les résultats d'essais de flexion biaxiale pour le

carbure de bore pur et pour le matériau de la présente invention.

Tableau 3 : Caractéristiques mécaniques du matériau

5

	Module d'Young 10^9 Pa	Contrainte à rupture 10^6 Pa	Allongement à rupture 10^{-6} Pa
B ₄ C	360	400	50
B ₄ C+25% vHf (exemple 1)	250	200	250

Sur la figure 2, on a reporté les résultats obtenus de manière à représenter l'évolution de la charge imposée à l'éprouvette en Newtons en fonction de la flèche correspondante exprimée en microns jusqu'à la ruine complète du matériau testé pour le carbure de bore pur : courbe référencée 8, et pour le matériau selon la présente invention : courbe référencée 10. Cette figure met en évidence la différence de comportement en rupture entre le carbure de bore pur et le matériau selon la présente invention.

La courbe 8 présente notamment le comportement purement fragile du carbure de bore pur. La courbe 10 présente le comportement pseudo-plastique et dissipatif du composite B₄C/Hf selon la présente intention.

L'abaissement du module d'Young permet d'abaisser les contraintes subies par le matériau à déformations imposées et donc de solliciter moins le matériau dans le cas des dégradation exposées dans le paragraphe de l'art antérieur.

L'abaissement de la contrainte à rupture permet de stocker moins d'énergie élastique lors du fonctionnement normal du matériau avant une rupture et donc l'apparition prématurée de microfissures non critiques permet de dissiper progressivement cette énergie mécanique sans provoquer la fragmentation du matériau.

L'augmentation importante de l'allongement à rupture du matériau composite selon la présente invention est une conséquence des deux premières modifications des propriétés mécaniques du matériau. En effet, le matériau composite peut se dégrader lentement et progressivement en conservant une intégrité mécanique très convenable. En conséquence, le matériau composite selon l'invention peut se déformer jusqu'à dix fois plus environ qu'un matériau de l'art antérieur avant de ne plus présenter de tenue mécanique. Même à ce stade de dégradation sévère, le matériau composite selon l'invention ne présentant plus de tenue mécanique demeure en une seule pièce sans se fragmenter.

Le composite B_4C/Hf selon l'invention montre donc un meilleur comportement en rupture que le carbure de bore pur.

Exemple 4 : Evaluation de la résistance à la propagation des fissures dans un matériau selon l'invention

La ténacité est la grandeur macroscopique caractérisant la résistance à la propagation des fissures dans un matériau. Il s'agit de la valeur critique du facteur d'intensité de contraintes calculé

au niveau d'une préfissure introduite dans le matériau étudié. Cette préfissure crée un défaut critique de taille très supérieure à celle de tous les autres défauts existant naturellement dans l'éprouvette.

5 L'essai de double-torsion choisi dans notre cas consiste à pratiquer une entaille de 3 mm dans une plaque rectangulaire (longueur 35 mm x largeur 17 mm x épaisseur 2 mm) et d'affiner la pointe de cette entaille par des indentations Knoop successives selon
10 l'axe médian le long de l'éprouvette. Les caractéristiques du défaut ainsi créé doivent être aussi proches que possible de celles d'un défaut naturel, et en particulier, le rayon de courbure en fond d'entaille doit être très faible. La fissure
15 s'amorce sous le point d'application de la charge à partir de la préfissure et se propage le long de l'axe de l'éprouvette.

L'essai consiste alors à mettre en flexion trois points à l'extrémité de la plaque, à procéder à
20 l'ouverture de la fissure pour provoquer sa propagation en contrôlant la contrainte imposée et en enregistrant le déplacement sous l'extrémité de l'entaille. La plaque est en appui sur quatre appuis ponctuels et la charge est transmise par un appui également ponctuel à
25 l'extrémité de la préfissure.

La procédure de l'essai consiste à imposer à l'éprouvette une flèche qui croît à vitesse constante (5 $\mu\text{m}/\text{min}$).

La mesure de la charge critique P_c provoquant la
30 propagation de la fissure permet donc alors de calculer la ténacité.

Lorsque le matériau le permet, il peut se produire au cours de la propagation de la fissure des blocages après que cette dernière ait commencé à se développer, c'est-à-dire lorsque la ténacité précédemment définie a
5 été dépassée dans un point du matériau.

Lorsque le matériau le permet également, il peut se produire des phénomènes locaux de renforcement vis-à-vis de la propagation de la fissure. Ces phénomènes se traduisent par une augmentation de la ténacité
10 apparente en fonction de la position de l'extrémité de la fissure au moment où cette dernière va de nouveau se développer lorsque la ténacité locale aura été dépassée. On peut donc reconstituer grâce à l'essai de double-torsion défini précédemment un graphique
15 représentant l'évolution de la ténacité apparente calculée pour chaque redémarrage successif de la fissure en fonction de la longueur de cette dernière qui se développe dans l'éprouvette de double torsion.

L'effet impliquant une augmentation de la ténacité
20 apparente en fonction de la longueur de la fissure se développant dans le matériau est nommé effet de courbe R, c'est-à-dire donc l'aptitude du matériau à résister à la propagation des fissures à mesure que ces dernières se propagent. Cet effet de courbe R peut être
25 mis en évidence par le graphique décrit précédemment représentant l'évolution de la ténacité en fonction de la longueur de la fissure.

Sur la figure 3, on a reporté les courbes obtenues
30 lors d'essais de double torsion de manière à représenter l'évolution de la charge imposée à

l'éprouvette en Newtons en fonction de la flèche correspondante exprimée en microns jusqu'à la propagation totale de la fissure dans le matériau testé pour le carbure de bore pur : courbe référencée 12, et
5 pour le matériau selon la présente invention : courbe référencée 14. Cette figure met en évidence la différence de comportement en fissuration entre le carbure de bore pur et le matériau selon la présente invention.

10 Notamment, la courbe 14 met en évidence les phénomènes successifs de blocage de la fissure traduisant des renforcements locaux dans le composite B_4C/Hf selon la présente invention. Après un blocage de la fissure qui se traduit par une relaxation de la
15 charge imposée, pour que la propagation de la fissure se poursuive, il faut que la charge imposée soit accrue pour provoquer un nouveau développement de la fissure.

La courbe 12 traduit la fissuration instantanée du matériau en carbure de bore pur sans phénomènes de
20 renforcement.

Sur la figure 4, on a reporté la courbe, référencée 16, représentant l'évolution de la ténacité apparente du matériau composite selon l'invention en
25 fonction de la longueur de la fissure qui se propage dans une éprouvette de double torsion. Cette courbe en forme de cloche est la démonstration de l'effet de courbe R qui existe dans le comportement en fissuration du matériau composite B_4C/Hf selon la présente
30 invention.

L'augmentation de la résistance à la propagation des fissures du matériau composite selon l'invention est de l'ordre de 40% (augmentation de la résistance à la propagation des fissures de 3,5 à 4,9 Mpa.m^{1/2}) lorsque la fissure se propage entre le ¼ et les ¾ de la longueur de l'éprouvette. Lorsque la longueur de la fissure est trop importante par rapport à la longueur de l'éprouvette de double torsion (34 mm), la résistance à la propagation des fissures diminue. Cette diminution correspond à la ruine finale du matériau.

Le tableau suivant est une représentation discrétisée de la courbe 16 reportée à la figure 4.

Tableau 4

Longueur de la fissure en mm	Ténacité apparente en Mpa.m ^{1/2}
8,0	3,5
9,0	3,7
12,2	4,3
13,9	4,4
17,5	4,6
20,7	4,8
23,0	4,8
23,2	4,9
23,7	4,9
25,2	4,4
25,2	4,3
25,5	4,1

Une analyse micrographique permet de mettre en évidence la différence de comportement en rupture et en fissuration du carbure de bore pur d'une part, et du matériau composite selon l'invention d'autre part.

Notamment, elle montre la fragmentation du carbure de bore pur, alors que malgré la propagation de fissures dans le matériau composite de la présente invention, ce dernier reste en une seule pièce et n'est pas fragmenté.

Le tableau 5 suivant présente les mesures par essai de double torsion de la ténacité du carbure de bore pur et du matériau composite B_4C/Hf selon l'invention dans le cas de l'exemple 1.

Tableau 5 : Ténacité des matériaux

Matériaux	Ténacité KIC $10^6 \text{ Pa.m}^{0,5}$
Carbure de bore B_4C	3,5
Composite B_4C/Hf	5,0

Le composite B_4C/Hf selon l'invention présente une résistance à la propagation des fissures qui augmente à mesure que les fissures se propagent. Le comportement en fissuration du composite B_4C/Hf selon l'invention présente donc un effet de courbe R.

Le composite B_4C/Hf selon l'invention présente une ténacité supérieure à la ténacité du carbure de bore pur.

Le composite B_4C/Hf selon l'invention montre donc un meilleur comportement en fissuration que le carbure de bore pur.

REVENDICATIONS

1. Matériau absorbant neutronique, comprenant du carbure de bore et du hafnium, caractérisé en ce que le bore représente au moins 65% environ en atomes du
5 matériau.

2. Matériau absorbant neutronique, comprenant du carbure de bore et du diborure de hafnium, caractérisé en ce que le bore représente au moins 65% environ en
10 atomes du matériau.

3. Matériau absorbant neutronique selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le bore représente environ 72% en atomes du matériau.

15

4. Matériau selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le hafnium représente jusqu'à 18% environ en atomes du matériau.

20 5. Matériau selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le hafnium représente environ 10% en atomes du matériau.

25 6. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le carbure de bore est sous forme de particules ayant un diamètre allant jusqu'à environ 50 μm .

30 7. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le hafnium est

sous forme d'agglomérats de borure de hafnium qui ont une dimension allant jusqu'à 500 μm environ.

8. Matériau selon la revendication 7, dans lequel
5 les agglomérats ont une dimension allant jusqu'à 250 μm environ.

9. Matériau selon la revendication 1 ou 2,
présentant une masse volumique d'environ 2870 à
10 6800 kg/m^3 .

10. Matériau selon la revendication 1 ou 2,
présentant une masse volumique d'environ 3220 à
15 5700 kg/cm^3 .

11. Matériau selon la revendication 1 ou 2,
comprenant en outre du carbone et/ou des traces de
carbure de hafnium.

20 12. Matériau selon la revendication 1, 2 ou 11
comprenant en outre du zirconium représentant jusqu'à
4% environ en masse de la fraction de hafnium.

13. Barre de commande d'un réacteur nucléaire
25 comprenant un matériau absorbant neutronique selon
l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14. Procédé de fabrication d'un matériau absorbant
neutronique, ledit matériau étant un matériau composite
30 comprenant du carbure de bore et du hafnium, comprenant
les étapes suivantes :

- ajouter à une poudre de carbure de bore, une poudre de hafnium,
 - mélanger la poudre de carbure de bore et la poudre de hafnium de manière à obtenir un mélange homogène, et
 - fritter le mélange homogène à une pression de frittage et à une température suffisantes de manière à obtenir le matériau composite,
- caractérisé en ce que la pression de frittage est appliquée avant que la température du mélange homogène des poudres ait atteint la température de réaction de frittage dudit mélange.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel on ajoute jusqu'à 40% environ en volume de hafnium, le mélange homogène des poudres de carbure de bore et de hafnium représentant 100% en volume.

16. Procédé selon la revendication 14, dans lequel on ajoute 25% environ en volume de hafnium, le mélange homogène des poudres de carbure de bore et de hafnium représentant 100% en volume.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans lequel la poudre de carbure de bore a une granulométrie allant jusqu'à 50 μm environ.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, dans lequel la poudre de

hafnium a une granulométrie allant jusqu'à 20 μ m environ.

19. Procédé selon l'une quelconque des
5 revendications 14 à 17, dans lequel la poudre de hafnium a une granulométrie allant jusqu'à 10 μ m environ.

20. Procédé selon la revendication 14, dans lequel
10 le mélange de la poudre de carbure de bore et de hafnium est réalisé par application d'ultrasons à une barbotine comprenant lesdites poudres dispersées dans un liquide de dispersion.

15 21. Procédé selon la revendication 14 dans lequel le mélange homogène est fritté sous vide ou dans une atmosphère constituée d'un gaz neutre.

22. Procédé selon la revendication 14 ou 19, dans
20 lequel le mélange homogène est fritté dans un moule en graphite chemisé par une feuille de graphite.

23. Procédé selon l'une quelconque des
revendications précédentes, dans lequel le mélange est
25 fritté à une température de 1800°C à 2100°C environ, sous une pression de 70 à 110 MPa environ pendant une durée de 15 à 90 minutes environ.

24. Procédé selon l'une quelconque des
30 revendications précédentes, dans lequel le mélange est fritté à une température d'environ 2000°C, sous une

pression d'environ 92 MPa pendant une durée d'environ 1 heure.



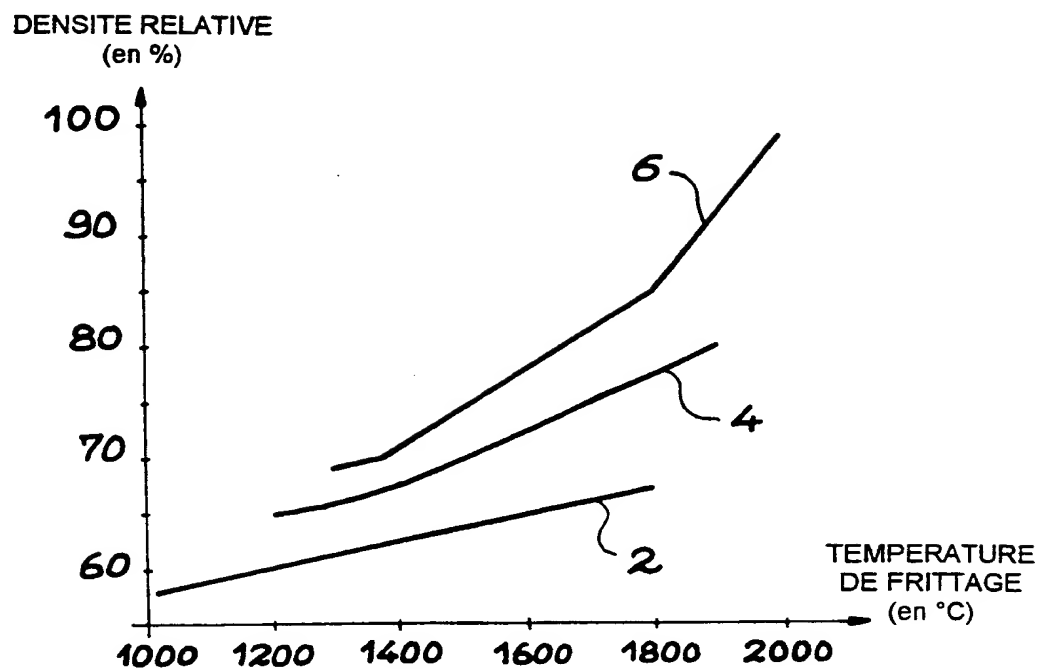


FIG. 1

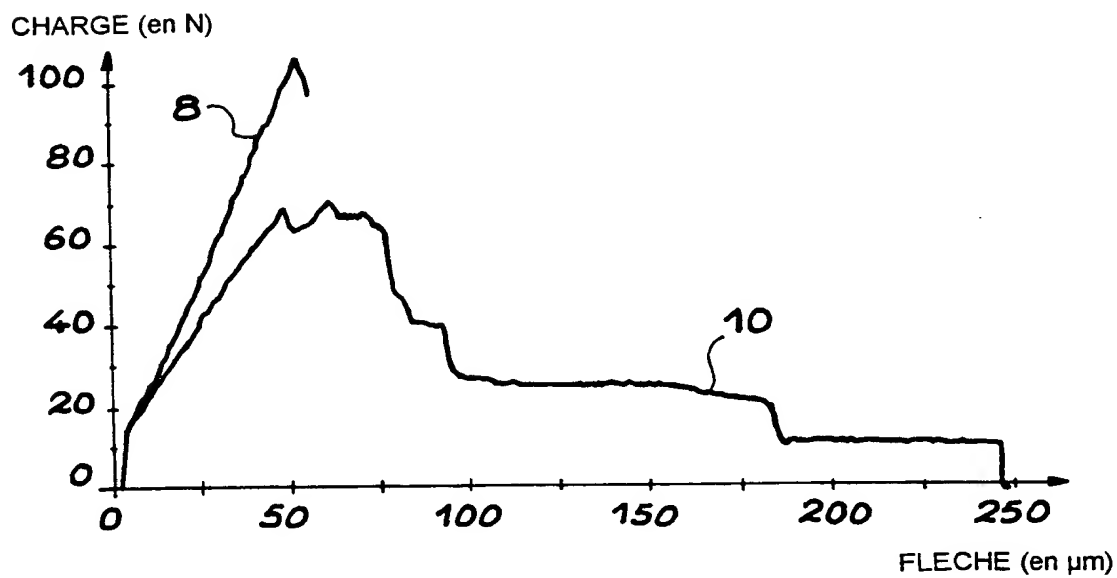


FIG. 2



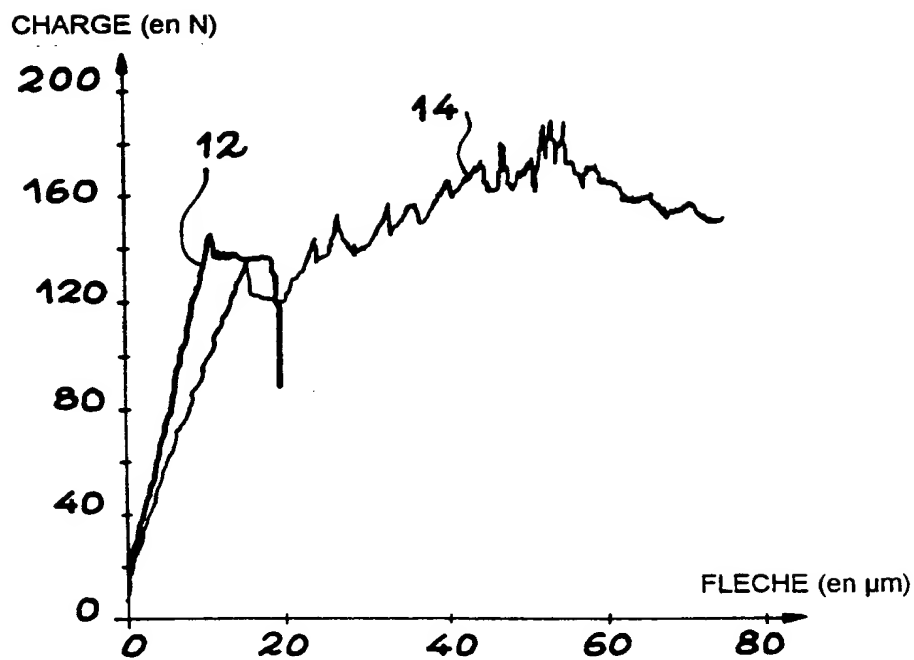


FIG. 3

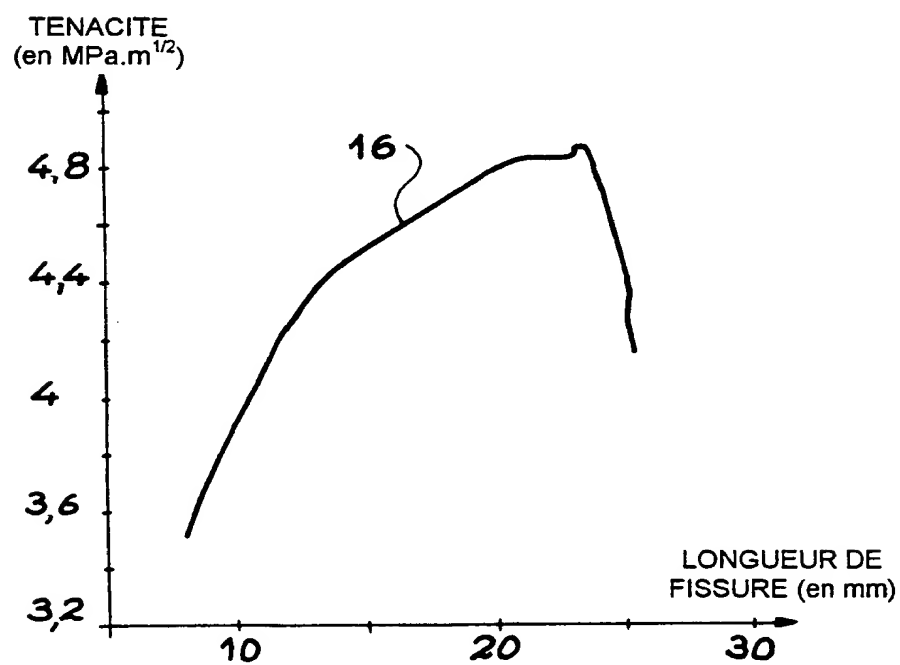


FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No

PCT/FR 00/00521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G21C7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 28556 A (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ; DECROIX GUY MARC (FR); GOSSET DOMIN) 8 December 1994 (1994-12-08) the whole document	1-19, 21, 23, 24
A	EP 0 359 683 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 21 March 1990 (1990-03-21) claims 1, 8-10, 14; examples 1, 2	1, 3-24
A	DATABASE WPI Week 9102 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-012861 XP002117280 & SE 8 901 091 A (ABB ATOM AB), 30 September 1990 (1990-09-30) abstract	1, 3-10, 13-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2000

Date of mailing of the international search report

03/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deroubaix, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00521

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No. ...
A	<p>DATABASE WPI Week 8805 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-031544 XP002117281 & JP 62 289792 A (TOSHIBA KK), 16 December 1987 (1987-12-16) abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,13,14
A	<p>DATABASE WPI Week 8740 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-280513 XP002117282 & JP 62 194497 A (NIPPON KAKU NENRYO), 26 August 1987 (1987-08-26) abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,13,14
A	<p>EP 0 087 926 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 7 September 1983 (1983-09-07) claims 1,2,4,5; figure 1</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,3-10, 13-21
A	<p>EP 0 087 927 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 7 September 1983 (1983-09-07) claims 1-3,6-12; figure 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,3-10, 13-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/FR 00/00521

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9428556	A	08-12-1994	FR 2705823 A	02-12-1994
			CA 2140556 A	08-12-1994
			DE 69408095 D	26-02-1998
			DE 69408095 T	23-07-1998
			EP 0653094 A	17-05-1995
			ES 2113659 T	01-05-1998
			JP 7509568 T	19-10-1995
			US 5590393 A	31-12-1996
EP 0359683	A	21-03-1990	FR 2636466 A	16-03-1990
			DE 68908308 D	16-09-1993
			DE 68908308 T	24-02-1994
			ES 2043076 T	16-12-1993
			JP 1969995 C	18-09-1995
			JP 2108999 A	20-04-1990
			JP 6103352 B	14-12-1994
			US 5242622 A	07-09-1993
SE 8901091	A	30-09-1990	SE 500610 C	25-07-1994
JP 62289792	A	16-12-1987	NONE	
JP 62194497	A	26-08-1987	NONE	
EP 0087926	A	07-09-1983	US 4566989 A	28-01-1986
			BE 896034 A	25-08-1983
			CA 1188502 A	11-06-1985
			DE 3376909 D	07-07-1988
			ES 520139 D	01-06-1984
			ES 8405548 A	16-09-1984
			FR 2522434 A	02-09-1983
			JP 1056399 B	29-11-1989
			JP 1569915 C	10-07-1990
			JP 58161970 A	26-09-1983
			KR 9109192 B	04-11-1991
			ZA 8300621 A	28-12-1983
EP 0087927	A	07-09-1983	US 4826630 A	02-05-1989
			BE 896033 A	25-08-1983
			CA 1188501 A	11-06-1985
			DE 3376910 D	07-07-1988
			ES 520138 D	01-06-1984
			ES 8405547 A	16-09-1984
			FR 2522435 A	02-09-1983
			JP 1056400 B	29-11-1989
			JP 1569917 C	10-07-1990
			JP 58156574 A	17-09-1983
			KR 9200288 B	11-01-1992



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C Internationale No

PCT/FR 00/00521

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 G21C7/24

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G21C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 94 28556 A (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ; DECROIX GUY MARC (FR); GOSSET DOMIN) 8 décembre 1994 (1994-12-08) le document en entier ---	1-19, 21, 23, 24
A	EP 0 359 683 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 21 mars 1990 (1990-03-21) revendications 1, 8-10, 14; exemples 1, 2 ---	1, 3-24
A	DATABASE WPI Week 9102 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-012861 XP002117280 & SE 8 901 091 A (ABB ATOM AB), 30 septembre 1990 (1990-09-30) abrégé --- -/-	1, 3-10, 13-19

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/07/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Deroubaix, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 00/00521

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Week 8805 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-031544 XP002117281 & JP 62 289792 A (TOSHIBA KK), 16 décembre 1987 (1987-12-16) abrégé</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1, 13, 14
A	<p>DATABASE WPI Week 8740 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-280513 XP002117282 & JP 62 194497 A (NIPPON KAKU NENRYO), 26 août 1987 (1987-08-26) abrégé</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1, 13, 14
A	<p>EP 0 087 926 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 7 septembre 1983 (1983-09-07) revendications 1,2,4,5; figure 1</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1,3-10, 13-21
A	<p>EP 0 087 927 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 7 septembre 1983 (1983-09-07) revendications 1-3,6-12; figure 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,3-10, 13-24

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

L. No internationale No

PCT/FR 00/00521

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9428556 A	08-12-1994	FR 2705823 A CA 2140556 A DE 69408095 D DE 69408095 T EP 0653094 A ES 2113659 T JP 7509568 T US 5590393 A	02-12-1994 08-12-1994 26-02-1998 23-07-1998 17-05-1995 01-05-1998 19-10-1995 31-12-1996
EP 0359683 A	21-03-1990	FR 2636466 A DE 68908308 D DE 68908308 T ES 2043076 T JP 1969995 C JP 2108999 A JP 6103352 B US 5242622 A	16-03-1990 16-09-1993 24-02-1994 16-12-1993 18-09-1995 20-04-1990 14-12-1994 07-09-1993
SE 8901091 A	30-09-1990	SE 500610 C	25-07-1994
JP 62289792 A	16-12-1987	AUCUN	
JP 62194497 A	26-08-1987	AUCUN	
EP 0087926 A	07-09-1983	US 4566989 A BE 896034 A CA 1188502 A DE 3376909 D ES 520139 D ES 8405548 A FR 2522434 A JP 1056399 B JP 1569915 C JP 58161970 A KR 9109192 B ZA 8300621 A	28-01-1986 25-08-1983 11-06-1985 07-07-1988 01-06-1984 16-09-1984 02-09-1983 29-11-1989 10-07-1990 26-09-1983 04-11-1991 28-12-1983
EP 0087927 A	07-09-1983	US 4826630 A BE 896033 A CA 1188501 A DE 3376910 D ES 520138 D ES 8405547 A FR 2522435 A JP 1056400 B JP 1569917 C JP 58156574 A KR 9200288 B	02-05-1989 25-08-1983 11-06-1985 07-07-1988 01-06-1984 16-09-1984 02-09-1983 29-11-1989 10-07-1990 17-09-1983 11-01-1992



1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21